EXPOSÉ DES TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DU

Docteur Vincent BRUSTIER

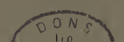
Chef de Travaux de Chimie

Chargé du Cours de Chimie organique à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Toulouse



PARIS
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1930



A Monsieur le Doyen Tiffeneau
Membre de l'Académie de Médecine
Doyen de la Faculté de Médecine de Paris

Hommage respectueux,

[illegible]

EXPOSÉ DES TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DU

Docteur Vincent BRUSTIER
Chef de Travaux de Chimie
Chargé du Cours de Chimie organique à la Faculté de Médecine
et de Pharmacie de Toulouse



PARIS
JOUVE & Cie, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1930



TITRES ET FONCTIONS

Grades et titres universitaires.

Licencié ès-sciences (1910).
Pharmacien de 1re classe (1911).
Docteur de l'Université : Pharmacie (1914).
Docteur en médecine (1926).

Fonctions universitaires.

Préparateur de Chimie biologique (janvier 1920).
Délégué dans les fonctions de Chef de Travaux de chimie (années scolaires 1919-1920, 1920-1921, avril-octobre 1923 ; années scolaires 1923-1924, 1924-1925, 1925-1926).
Chef de Travaux de Chimie depuis le 1er novembre 1926.
Chef de Travaux de Chimie à l'Institut d'Hydrologie depuis l'année scolaire 1928-1929.

Enseignement.

Chargé du Cours de Chimie organique : années scolaires : 1928-1929 ; 1929-1930.
Conférences et Manipulations de Chimie Analytique (1920-1930).

Récompenses scientifiques.

Lauréat de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse :

Prix Lasserre (1er Prix de Thèse de Médecine, Médaille d'or), 1926.

Services publics.

Membre de la Commission sanitaire de l'arrondissement de Toulouse depuis le 23 juillet 1921.

Délégué de la Commission sanitaire, chargé de la direction du Service de la désinfection dans l'arrondissement de Toulouse, depuis mars 1922.

Pharmacien Inspecteur depuis 1920.

Expert-chimiste près les Tribunaux depuis l'année Judiciaire 1919-1920.

Administrateur des Hospices Civils de Toulouse (1919-1925).

Distinctions honorifiques.

Croix de Guerre (1918).

Chevalier de la Légion d'honneur (1928).

Officier d'Académie (1929).

Sociétés savantes.

Membre correspondant et vice-président (Section de Toulouse, 1922 et 1930) de la Société Chimique de France.

Membre correspondant de la Société d'histoire naturelle de Toulouse.

Membre de la Société de Pharmacie du Sud-Ouest.

Membre de la Société de chimie biologique.

TITRES MILITAIRES

Exempté du Service Militaire (1909).

Appelé Service Auxiliaire, 15 septembre 1914.

Soldat de 2e classe.

Classé, sur sa demande, service Armé (Com. de Réforme, 2 décembre 1915).

Pharmacien Aide-Major 2e classe (2 janvier 1916).

Pharmacien Aide-Major 1re classe (2 janvier 1918).

Pharmacien-Capitaine (janvier 1928).

GUERRE 1914-1919.

Infirmier 17e Section I. M. (1914-1915).

Hôpital 54 Luchon (11 janvier 1916 au 24 janvier 1916).

Ambulance 232, 131e D. I. (25 janvier 1916, 10 septembre 1916).

G. B. D. 68e D. I. (Laboratoire de Toxicologie) (septembre 1916, 31 mai 1917).

Inspection des Etudes et Expériences chimiques (Laboratoire de M. le Professeur Lebeau ; 1er juin 1917, 22 juillet 1919).

Démobilisé le 22 juillet 1919.

Temps de front : 1 an 4 mois.

Croix de Guerre (Citation Ordre Service Santé 68e D. I. (1918).

Chevalier de la Légion d'honneur (1928).

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

1° Sur la catalyse du bornéol et l'hydrogénation catalytique du camphre et de la camphoroxime.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Bull. Soc. Chim.*, t. 9, p. 417, 733, 1911).

2° Recherches sur la catalyse du camphre et du bornéol.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Bull. Soc. Chim.*, t. 11, p. 368, 1912).

3° Recherches sur la production de terpènes par catalyse du bornéol ; catalyse du géraniol et du thymol.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Bull. Soc. Chim.*, t. 11, p. 842, 1912).

4° Catalyse du bornéol en présence de métaux et d'oxydes métalliques.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Journ. de pharm. et de Chim.*, 7e série, t. 10, p. 49, 1914).

5° Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides.

(*Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 39, p. 1527, 1926).

6° Etude spectrographique des lipides constitutifs de l'organisme.

En collaboration avec M L. Bugnard (C. R. des séances de la Société de Biologie, t. 101, p. 420, 8 juin 1929).

7° Examen spectrographique du résidu de l'eau minérale de Nabias, à Argelès-Gazost (Htes-Pyrénées).

En collaboration avec MM. Dureuil et Lemettre (*Bull. Soc. Hist. Nat. de Toulouse*, p. 241, juin 1929).

8° Etude spectrographique du résidu de l'eau minérale du Fayet-Saint-Gervais (source Gontard).

En collaboration avec M. Dureuil (*Bull. Soc. Hist. Nat. de Toulouse*, 1er trim. 1930 (sous presse).

9° Sur le spectre d'absorption ultra-violet de la chélidonine.

(Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. 190, p. 499, 1930).

Thèses.

10° Catalyse du bornéol et du thymol. Étude des produits obtenus dans ces réactions.

(Thèse pour le doctorat de l'Université, mention Pharmacie, Toulouse, 1914).

11° De l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides.

(Thèse pour le doctorat en Médecine, Toulouse, 1926).

Diverses publications.

12° La spectrographie. Ses applications.

(*Bull. Soc. Phar. Sud-Ouest et Centre*, p. 362, décembre 1926, p. 50, février-mars 1927).

13° L'acide urique.

(*Bull. Soc. Pharm. Sud-Ouest et Centre*, p. 336, novembre 1928, p. 375, décembre 1928).

14° Relations entre les propriétés des corps et leur configuration chimique ; relation entre leur configuration chimique, leurs propriétés physiologiques et pharmacodynamiques.

(*Bull. Soc. Pharm. Sud-Ouest et Centre*, p. 19, janvier 1938).

15° Ammoniaque et sulfate d'ammoniaque.

(*Bull.Soc. Pharm. Sud-Ouest et Centre*, avril 1930).

Les travaux, ci-dessus énumérés, sont répartis dans l'analyse suivante en trois groupes :

I. *Chimie physique.*

II. *Chimie analytique et chimie minérale.*

III. *Chimie organique et chimie biologique.*

PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE PHYSIQUE

RECHERCHES SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE DE REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES SPECTRES D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETS DE COMPOSÉS ORGANIQUES

Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides.

Bull. Soc. Chim., IV[e] série, t. 39, 1926, p. 1527.
Thèse Doct. Méd., Toulouse, 1926.

Avant d'entreprendre les recherches sur l'absorption des radiations ultra-violettes par les alcaloïdes et les glucosides, nous avons étudié les diverses techniques, alors utilisées, pour l'obtention des spectres d'absorption ainsi que les modes de représentation graphique des spectrogrammes obtenus.

Ayant adopté une méthode de représentation suggérée autrefois par **Lord Rayleigh** et employée, il y a quelques années, par MM. Haller et Lucas, nous avons constaté pour les alcaloïdes présentant un

spectre à bandes, ce qui est le cas à peu près général, que les courbes construites ont la même forme et sont caractérisées par un *point de rebroussement*, généralement spécifique de la substance étudiée ; ce point de rebroussement est défini par la longueur d'onde de la radiation pour laquelle il se présente.

Technique spectrographique suivie. — La solution de la substance à étudier (alcaloïde ou glucoside), est placée entre la source lumineuse et la fente du spectrographe : on obtient sur la plaque photographique un cliché sur lequel manquent les radiations de la source qui ont été absorbées par la substance (Planche I).

Comme source lumineuse, nous avons utilisé l'étincelle condensée éclatant entre é ectrodes de fer. Avant nous, Ch. Dhéré avait employé l'étincelle condensée jaillissant entre électrodes constituées par un noyau de fer entouré d'un manchon d'alliage d'Eder (Cd-Zn-Pb) de Laët l'arc au fer ; V. Henri et ses collaborateurs se servaient et se servent encore de l'étincelle de haute fréquence jaillissant dans l'eau entre électrodes d'aluminium, qui donne un spectre continu ; R. Fabre et H. Simonnet ont adopté l'arc au magnésium. Actuellement, on utilise la lampe à hydrogène sous pression réduite de Chalonge et Lambrey, qui donne un spectre continu jusqu'à 2200 Å ; cette source lumineuse n'a été indiquée qu'en 1927 ; nos premières recherches s'échelonnant de 1924 à 1926, nous ne l'avons utilisée que par la suite.

Les sources donnant un spectre continu sont néces-

saires dans l'étude de l'absorption par des gaz ou des vapeurs et dans le cas de quelques rares produits liquides. Mais dans l'étude de l'absorption par les solutions, le spectre d'émission de l'étincelle condensée est suffisant : d'une part. en effet, l'étincelle condensée, notamment celle éclatant entre des électrodes de fer, produit un spectre dont les raies sont très nombreuses, très serrées, d'une luminosité à peu près homogène ; d'autre part, les solutions donnent généralement des bandes d'absorption larges. Pour ces raisons et parce qu'en outre, nous n'avions pas spécialement en vue l'étude purement physico-chimique de l'absorption présentée par certaines substances organiques, mais désirions plutôt établir les caractères qualitatifs de leurs spectres d'absorption, nous avons donc adopté comme source de lumière l'étincelle condensée éclatant entre électrodes de fer.

Ces électrodes, écartées de 3 mm., sont reliées à une batterie de condensateurs de Mosciki, d'une capacité totale de 0,018 microfarod, placée sur le secondaire d'un transformateur de Rochefort ; le circuit primaire est alimenté par le courant du secteur (125 volts, 50 périodes ; 6 amp. 1/2 dans le primaire de la bobine).

Nous avons ainsi obtenu, sur des plaques Σ de Lumière, après 30'' de pose, un spectrogramme d'étincelle du fer, de 11 cm. 7 de long, très riche en raies intenses et très serrées, allant de 4900 Å à 2194,7 Å. Cette étendue nous suffisait pour les recherches que nous nous proposions d'effectuer. Ce spectrogramme a servi de spectrogramme de comparaison.

Le spectrographe, que nous avons eu à notre disposition, est un appareil auto-collimateur à miroir métallique, à optique de quartz, construit par la maison Jobin.

Les substances à étudier sont dissoutes, soit dans l'eau bi-distillée, soit dans l'alcool éthylique absolu, soit dans l'hexane, optiquement purs. Dans de nombreux cas, lorsque c'était possible, nous avons examiné successivement des solutions de la même substance dans chacun de ces solvants.

Vis-à-vis du spectre d'étincelle du fer, dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, l'alcool purifié ne présentait aucune absorption jusqu'à la raie $\lambda = 2327,5$ Å incluse, sous une épaisseur de 100 mm., jusqu'à 2312,9 sous 85 mm. et jusqu'à 2278,8 sous 60 mm.

Les solutions étaient préparées à des concentrations moléculaires : dix-millinormales, milli-normales, centinormales ou décinormales, suivant le degré de solubilité et l'intensité de l'absorption de la substance à étudier.

Comme cuve d'absorption nous avons employé la cuve connue sous le nom de *tube de Baly*, obturée par des lames de quartz à faces rigoureusement parallèles.

Ainsi donc, le faisceau lumineux, émis par la source, après avoir traversé la solution de la substance à étudier, est concentré à l'aide d'une lentille cylindrosphérique en quartz sur la fente du spectrographe.

L'absorption présentée par chaque substance a été

fréquemment étudiée en utilisant sucessivement des solutions de concentration moléculaire différente.

Pour chacun des corps examinés, nous avons pris, les uns au-dessous des autres, en coïncidence parfaite, et au-dessous d'un premier cliché représentant le spectre de comparaison, une série de clichés de ce spectre après passage à travers des épaisseurs croissantes de la solution à étudier, la concentration étant constante. Nous faisons varier ces épaisseurs de millimètre en millimètre, de 1 mm. à 60 et souvent plus ; entre cinq ou six clichés de spectre d'absorption était intercalé un cliché du spectre témoin.

Temps de pose : 30" pour le spectre de comparaison ; 45" pour les spectres d'absorption. La largeur de la fente du spectrographe était de 0,03 millimètre. Ces conditions photographiques ont été toujours exactement observées, ainsi que d'ailleurs la constance du révélateur utilisé et du temps de développement (3' à 5') ; le révélateur était renouvelé après deux opérations.

Représentation graphique de l'absorption. — Les méthodes alors appliquées consistaient soit à exprimer qualitativement l'absorption en indiquant les longueurs d'onde des raies limitant les bandes, soit à construire des courbes en fonction de la longueur d'ordre des raies absorbées et des épaisseurs croissantes de la solution, soit enfin, donnant ainsi une traduction rigoureuse et quantitative, à établir les courbes en fonction du coefficient d'extinction et de la longueur d'onde de la radiation absorbée (méthode V. Henri).

Adopter une représentation graphique simple, facile à établir et cependant susceptible de traduire précisément l'absorption étudiée, tel a été le but que nous nous étions proposé.

Aussi, parmi les procédés ci-dessus indiqués, avonsnous adopté, ainsi que nous l'avons déjà dit, celui autrefois suggéré par Lord Rayleigh : il nous a paru le plus simple, tout en ayant l'avantage de donner une représentation exacte et suffisamment mathématique de l'absorption (1).

Voici le principe sur lequel repose cette méthode : l'absorption d'une radiation par une solution croît en raison géométrique de l'épaisseur traversée, quand celle-ci croît en progression arithmétique ; on construit donc la courbe en portant en abscisses les longueurs d'onde des radiations disparues ou une fonction de ces valeurs et en ordonnées le logarithme des épaisseurs exprimées en millimètres; ainsi la grandeur portée en ordonnées devient proportionnelle à l'absorption ; on réunit les points ainsi obtenus et l'on a une courbe caractéristique de l'absorption produite par la substance étudiée ; on peut obtenir de telles courbes, non seulement en faisant varier l'épaisseur, mais encore la concentration.

Ceci posé, nous construisons les courbes en repérant les raies du spectre d'étincelle du fer présentant

1. Actuellement, les courbes sont construites mécaniquement à l'aide du microphotomètre enregistreur à cellule photo-électrique de Lambert et Chalonge, le spectrogramme d'absorption étant pris avec la lampe à H comme source lumineuse.

la même intensité, c'est-à-dire pratiquement le même noir photographique ; puis nous notons pour quelles épaisseurs de solution absorbante, à concentration constante, ces mêmes raies disparaissent. La bande d'absorption, s'il y en a, se trouve donc définie par un sommet représenté par la longueur d'onde de la raie, d'intensité lumineuse choisie, disparue la première pour une épaisseur donnée et par des limites, représentées par deux radiations de cette même intensité complètement absorbées ; la première valeur (sommet) correspond au maximum de l'absorption ; les limites, c'est-à-dire les radiations de même intensité disparues sont déterminées pour chacune des épaisseurs traversées, celles-ci croissant de millimètre en millimètre.

Nous portons en abscisses les longueurs d'onde de toutes ces radiations et en ordonnées le logarithme des épaisseurs de la solution absorbante; nous obtenons ainsi un grand nombre de points à l'aide desquels nous construisons au mieux une courbe.

Cette courbe, relative à une concentration donnée et à une intensité lumineuse donnée, pratiquement à un certain noir photographique, représente l'absorption du corps étudié; elle est spécifique de ce corps. *La courbe toute entière caractérise l'absorption, lorsque le spectre du corps est dépourvu de bande.*

Points de rebroussement. — Mais, comme nous l'avons dit au début de cet exposé, les courbes ainsi établies ont, pour les divers alcaloïdes qui ont

un spectre présentant des bandes, la même allure et offrent un ou plusieurs points de rebroussement, dont la position, exprimée par une longueur d'onde, diffère généralement avec le corps considéré.

Si l'on examine successivement la solution d'un corps à deux concentrations différentes (ce qui est quelquefois utile pour la sensibilité des mesures), on obtiendra deux courbes. L'épaisseur de solution absorbante pour une raie donnée du sceptre témoin étant en raison inverse de la concentration, l'épaisseur d'absorption pour une concentration donnée, différente de la concentration étudiée, se déduit immédiatement. La différence des ordonnées des deux courbes est constante, ces deux courbes se déduisent donc l'une de l'autre par une translation parallèle à l'axe des ordonnées. Alors, par suite du mode de représentation adopté (nous portons en ordonnées les log. des épaisseurs), les points de rebroussement des courbes construites en prenant des raies d'égale intensité, mais pour des solutions de concentrations différentes sont situés sur une parallèle à l'axe des log. des épaisseurs (ordonnées).

D'autre part, il en est de même si l'on considère les courbes de deux solutions d'égale concentration, construites en choisissant des raies d'intensité différente et les points de rebroussement se déplacent encore sur la même parallèle à l'axe des ordonnées.

Ainsi, quelles que soient la concentration et l'intensité observées, les points de rebroussement sont sur une même parallèle à l'axe des ordonnées ; la longueur

d'onde qui les définit est indépendante de la concentration et de l'intensité lumineuse choisies. *Aussi avons-nous proposé de caractériser l'absorption d'un alcaloïde, présentant un spectre à bandes, ou celle d'un groupe d'alcaloïdes, par la longueur d'onde du ou des points de rebroussement.*

Nos courbes, tout au moins pour les composés complexes comme les alcaloïdes, ont une allure sensiblement identique à celle des courbes construites notamment d'après la méthode V. Henri ; les résultats sont donc comparables.

En résumé, le mode de représentation graphique que nous avons adopté, quoique ne constituant qu'un examen qualitatif de l'absorption des radiations ultra-violettes par les alcaloïdes et les glucosides, a l'avantage d'être plus simple que celui procédant d'autres principes ; il est en outre suffisamment précis et rigoureux pour permettre une représentation exacte de l'absorption. Aussi avons-nous pu l'utiliser avec profit non seulement pour rechercher, identifier et doser un alcaloïde ou un glucoside dans une solution, pour contrôler leur pureté, mais encore, dans le cas particulier des alcaloïdes, pour en tirer des renseignements utiles sur leur constitution chimique.

DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE
ET
CHIMIE MINÉRALE

RECHERCHE, IDENTIFICATION ET DOSAGE DES ALCALOIDES DANS DES SOLUTIONS EXAMEN SPECTROGRAPHIQUE DE RÉSIDUS D'EAUX MINÉRALES

Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides.

Bull. Soc. Chim., IVe série, t. 39, 1926, p. 1527.
Thèse Doct. Méd., Toulouse, 1926.

Examen spectrographique du résidu de l'eau minérale de Nabias, à Argelès-Gazost (Hautes-Pyrénées) ;

En collaboration avec MM. Dureuil et Lemettre (*Bull. Soc. Hist. Nat.* Toulouse, p. 241, juin 1929).

Etude spectrographique du résidu de l'eau minérale du Fayet-Saint-Gervais (Source Gontard) ;

En collaboration avec M. Dureuil (*Bull. Soc. Hist. Nat.* Toulouse, 1er trim. 1930).

Nous avons appliqué la méthode dont nous venons d'exposer le principe et la technique à la recherche, à la caractérisation et au dosage d'alcaloïdes et de glucosides dans une solution, que ces substances s'y trouvassent seules ou mélangées.

Nous avons ainsi étudié des alcaloïdes, naturels ou synthétiques, des glucosides et des solutions alcaloïdiques utilisées en thérapeutique, produits intéressant le pharmacien et le toxicologue.

Nous avons établi le spectre d'absorption ultra-violet de certaines de ces substances ou qui n'avait pas été déterminé ou dont l'étude, déjà ancienne, paraissait nécessiter quelques précisions.

La pureté et l'identité des substances que nous avons expérimentées ont été vérifiées par la détermination d'une de leurs constantes physiques : point de fusion, point d'ébullition ou densité.

Voici les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Nous indiquerons d'abord ceux qui se rapportent aux solutions d'alcaloïdes ou de glucosides seuls, puis ceux qui ont trait à des solutions d'un mélange de ces corps.

I. — Alcaloïdes.

Conicine ou *cicutine* ; propyl₂ pipéridine, $C^8H^{17}N$ = 127. Alcaloïde liquide (coniin purissim. de Merck) ; absolument incolore.

Solution utilisée : solution alcoolique $\frac{N}{250}$.

Pas d'absorption sélective, donc pas de bandes ; seule la partie ultra-violette tout à fait extrême est absorbée à partir de $\lambda = 2246,7$ Å sous des épaisseurs variant de 2 à 20 mm. ; cette absorption générale va en augmentant avec les épaisseurs : pour 75-80 mm. elle commence à $\lambda = 2332,9$.

Isopellétiérine. — $C^8H^{15}NO = 141$; échantillon dû à l'obligeance de M. G. Tanret ; bout sous 25 mm. entre 107 et 110° ; liquide, incolore.

Solutions utilisées : solution aqueuse $\frac{N}{1000}$,

solution aqueuse $\frac{N}{250}$.

Pas d'absorption sélective : pas de bandes ; l'absorption, nulle pour de faibles épaisseurs ou de faibles concentrations, n'affecte que l'u.-v. extrême : commence à partir de $\lambda = 2221$, 1 vers l'u.-v. extrême et, augmentant vers le visible elle commence à $\lambda = 2539,0$ Å pour des épaisseurs de 76 à 80 mm.

Pseudo-pellétiérine. — $C^9H^{15}NO. 2 H^2O = 189$; cristallisé (Merck ; f. : 48°),

Solution utilisée : solution aqueuse $\frac{N}{1000}$.

Le spectre ne présente aucun caractère particulier ; pas de bandes ; l'absorption se produit seulement pour l'u.-v. extrême ; nulle pour de faibles épaisseurs ou de faibles concentrations, elle commence à $\lambda = 2246,7$ et, pour 78-80 mm. à $\lambda = 2692,7$.

Pour ces trois alcaloïdes, la limite de l'absorption

de l'ultra-violet extrême peut être considérée comme un caractère d'identité : il est regrettable que le spectre n'offre pas d'éléments plus typiques, surtout dans le cas de la conicine, dont les réactions analytiques manquent de spécificité (Planche II).

Hyoscyamine. — $C^{17}H^{23}NO^{3}$; cristallisé (Poulenc ; f. : 106).

Solutions utilisées :

solution alcoolique $\frac{N}{100}$.

solutions aqueuses $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{1000}$.

Solution alcoolique. — 2 *bandes*, situées dans l'u.-v. moyen :

I : de $\lambda = 2493{,}4$ à $\lambda = 2550{,}8$,

II : de $\lambda = 2550{,}8$ à $\lambda = 2684{,}8$.

Point de rebroussement : 1° $\lambda = 2493{,}4$; 2° $\lambda = 2550{,}8$.

Absorption de l'u.-v. lointain : totale et continue, commence à $\lambda = 2321{,}2$ et augmente progressivement à partir de là jusqu'à 2493,4 où cette zone se fusionne avec la première bande de l'u.-v. moyen.

Ce spectre est *semblable à celui de l'atropine*, déjà étudié par d'autres expérimentateurs.

Solutions aqueuses. — 1 *seule bande*, s'étendant de $\lambda = 2405$ à $\lambda = 2692{,}7$; point de rebroussement : $\lambda = 2405$;

Absorption u.-v. lointain commençant, pour les faibles épaisseurs, à $\lambda = 2306{,}7$; le spectre est donc, par rapport au précédent, déplacé vers l'u.-v., la bande

s'élargit vers le rouge ; dans l'ensemble, la solution aqueuse absorbe moins que la solution alcoolique.

Spectre modifié par l'influence du solvant ; il y aura lieu dans un examen spectrographique de spécifier, ici plus qu'ailleurs, la nature du solvant employé (Planche III).

Sensibilité de la méthode. — L'absorption produite par cet alcaloïde n'étant pas très intense, le spectre n'apparaîtra dans toute sa nécessité qu'avec des solutions renfermant environ 0 gr. 0015 par cmc. ; l'examen spectrographique sera pratiqué en faisant varier l'épaisseur de la solution de 1 à 50 mm., condition pratique générale.

Bromhydrate d'hyocyamine (Poulenc ; f. entre 147° et 150°). (Planche III).

Solutions employées :

$$\text{solutions aqueuses } \frac{N}{100} \text{ et } \frac{N}{1000}.$$

Son spectre diffère peu de celui de la base, dissoute dans le même solvant : 1 seule bande large allant de 2493,4 à 2631,1 ; point de rebroussement à $\lambda = 2493,4$; dans l'ensemble, la bromhydrate absorbe moins que la base.

Bromhydrate d'hyoscine. — $C^{17}H^{4}NO^{4}.HBr = 438$ (Poulenc ; f. entre 187° et 190°).

Solutions employées :

$$\text{solutions aqueuses } \frac{N}{100} \text{ et } \frac{N}{1000}.$$

1 bande, s'étendant de $\lambda = 2493,4$ à $\lambda = 2671,1$;

Point de rebroussement : $\lambda = 2493,4$.

Absorption progressive pour l'u.-v. lointain proportionnelle à l'épaisseur de solution (Planche IV).

Chlorhydrate de cocaïne. — Méthyl-benzoylecgonine, $C^{17}H^{21}O^4.HCl$ = 339,54. Déjà étudié par V. Henri.

Solution utilisée : solution aqueuse $\frac{N}{1000}$;

1 bande, allant de λ = 2625,8 à λ = 2858,5, correspondant à la fusion des deux bandes signalées par V. Henri pour la cocaïne base.

Point de rebroussement : λ = 2612,0.

Absorption de l'u.-v. extrême : commence à λ = 2401,0 et augmente de plus en plus avec l'épaisseur; pour les fortes épaisseurs ou concentrations, elle commence à λ = 2607,2 (Planche VI).

Chlorhydrate d'homatropine. — Chl. de la phénylglycolyltropéine, $C^{16}H^{24}NO^3.HCl$ = 311,5 (Poulenc; f. : 216°–217°). Alcaloïde synthétique.

Solutions examinées :

solutions aqueuses $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{1000}$.

Point de rebroussement : λ = 2493,4 ;

Spectre identique à ceux des bromhydrates d'hyoscyamine et d'hyoscine, sauf pour l'intensité de l'absorption dans l'u.-v. moyen, qui est moindre (Planche V).

Stovaïne. — $C^{14}H^{21}NO^2.HCl$ = 271,5 (Poulenc; f. : 174°–175°).

Solution examinée : solution aqueuse $\frac{N}{1000}$;

1 bande, très large : allant de $\lambda = 2840,7$ à $\lambda = 2631,1$;

Point de rebroussement : $\lambda = 2612,0$.

Spectre fort semblable à celui de la cocaïne ; toutefois, l'absorption provoquée par la stovaïne est un peu plus faible que celle provoquée par la cocaïne.

Le spectre d'absorption ne pourra néanmoins pas servir de caractère distinctif (Planche VI).

Novocaïne. — $C^{13}H^{20}N^{2}O^{2}.HCl = 272,50$ (Pointet et Girard; f. : 153°).

Solutions utilisées :

solutions aqueuses $\frac{N}{1000}$ et $\frac{N}{10000}$.

1 bande, très large :

va à sa base de $\lambda = 2434,4$ à $\lambda = 3258,8$;

partie moyenne : $\lambda = 2599,5$ à $\lambda = 3168$;

Point de rebroussement : $\lambda = 2410,6$-$2411,2$;

Absorption de l'u.-v. lointain : commence à $\lambda = 2203,6$ et augmente en fonction de l'épaisseur pour commencer à $\lambda = 2395,7$.

Ce spectre d'absorption *se distingue donc nettement de ceux du chlorhydrate de cocaïne et de la stovaïne* ; l'ultra-violet moyen est fortement absorbé, et beaucoup plus que par ces deux derniers alcaloïdes ; par contre, l'ultra-violet lointain l'est moins (1).

La **syncaïne** (Clin. ; f. : 151-152°, présente évidemment le même spectre (Planche VII).

1 *Sensibilité de la méthode :* en faisant varier l'épaisseur de 1 mm. à 40 ou 50 mm., on peut déceler la novocaïne dans une solution en renfermant 0 mgr. 027 par centimètre cube.

Chlorhydrate de morphine. — Déjà étudié par P. Steiner.

Solution utilisée : solution aqueuse $\frac{N}{1000}$.

1 bande, s'étendant de $\lambda = 2666,7$ à $\lambda = 2954,0$;

sommet : pour $\lambda = 2840,7$ (max. de l'absorption).

Point de rebroussement : $\lambda = 2607,2$ (Planche VIII).

Dionine. — $C^{17}H^{17}NO.(OH)(OC^2H^5).HCl + H^2O = 367,5$ (Pointet et Girard ; f. : 125°).

Solution utilisée : solution aqueuse $\frac{N}{1000}$.

1 bande, large, de $\lambda = 2631,1$ à $\lambda = 2954,0$;

sommet : pour $\lambda = 2840,7$.

Point de rebroussement : $\lambda = 2625,8$.

Spectre presque semblable à celui de la morphine, néanmoins la bande y est déplacée vers l'ultra-violet de 15 Å ;

Ultra-violet lointain : un peu plus absorbé que par la morphine ; spectre décalé vers le rouge de 25 Å.

Spectre à peu près analogue à celui de la codéine, déterminé par P. Steiner (Planche VIII).

Chélidonine. — $C^{20}H^{19}NO^2.OH^2 = 371$ (Merck ; f. : 134°-135°).

Solutions utilisées :

solution alcoolique $\frac{N}{1000}$ et $\frac{N}{10000}$;

solution hexanique $\frac{N}{1000}$;

solution aqueuse de son chlorhydrate $\frac{N}{1000}$.

1 seule bande large :

s'étendant à sa base : de $\lambda = 3059,2$ à $2666\ 7$;

partie moyenne : de 3047,7 à 2631,1 ;

sommet : $\lambda = 2280,9$;

Point de rebroussement : $\lambda = 2327,5$.

Ultra-violet lointain : absorbé entièrement jusqu'à $\lambda = 2586$.

Esérine. — $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2} = 275\ 3$ (Poulenc; f. : 105°-106°) (Planche X).

Solutions utilisées :

solution alcoolique d'ésérine crist. $\frac{N}{1000}$;

solution aqueuse d'ésérine crist. $\frac{N}{10000}$.

Spectre de la solution alcoolique : 3 bande d'absorption :

	Etendue	Sommet
I.	de 2254,8 à 2327,5	2278,8
II.	base : de 2348 3 à 2664,7	entre 2458,9 et 2586,0
	p. moy. : de 2382,2 à 2625,8	
III.	base : de 2783,8 à 3370,9	entre 3100,4 et 3077,2
	p. moy. : de 2895,1 à 3306,5	

Points de rebroussement : 1° entre 2246,7 et 2254,8 ;

2° entre 2343,5 et 2338,1 ;

3° $\lambda = 2767,5$.

Spectre de la solution aqueuse : par rapport au précédent, légère modification due à la nature du solvant : en solution aqueuse, l'u.-v. extrême et l'u.-v. lointain (régions bandes I. et II.) sont absorbés davantage.

Bandes	Etendue	Sommet
I.	comme ci-dessus	comme ci-dessus
II. (plus étroite)	va de 2348,3 à 2550,8 p. moy. : 2395,7 à 2529,6	de 2424,2 à 2511,9
III.	à cause de la faible dilution, seul le sommet apparaît.	

Points de rebroussement : les mêmes.

Sensibilité de la méthode : les bandes d'extrême sensibilité du spectre de l'ésérine (I et II) sont visibles avec au moins 40 cmc. de solution (aq. ou alcool.) renfermant 0 gr. 0011 d'ésérine pure cristallisée.

Sulfate d'ésérine. — $(C^{15}H^{21}N^{3}O^{2})^{2}.\ SO^{4}H^{2}$ = 648,7 (Poulenc; f. : 140°).

Solution examinée : solution aqueuse $\frac{N}{10000}$.

Spectre d'absorption à peu près semblable à celui de la base pure en solution aqueuse.

I. Mêmes caractéristiques;

II. base de 2348,3 à 2539,0

p. moy. : 2382,2 à 2525,5 ; sommet : de 2424,2 à 2486,8.

III. début apparaissant nettement, s'étend de 2895,1 à 3154,3 ; sommet : λ = 3020,8.

Points de rebroussement : 1° *idem.* ; 2° λ = 2343,5 ; 3° non enregistré.

L'absorption de l'u.-v. moyen est donc plus grande pour le sulfate que pour la base (Planche XI).

Salicylate d'ésérine. — $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}.\ C^{7}H^{6}O^{3}$ = 413 (Poulenc ; f. : 182°).

Solutions utilisées :

solutions aqueuses $\frac{N}{1000}$ et $\frac{N}{10000}$.

1 *seule bande,* correspondant à la bande III des spectres précédents décalée vers l'u.-v. extrême :

la base s'étend de $\lambda = 2692,7$ à $\lambda = 3214,2$;

la partie moyenne, de 2767,5 à 3187,4 ;

sommet, aplati : de $\lambda = 3020,8$ à 2949,3.

Point de rebroussement : entre 2666,7 et 2684,8.

Intensité de l'absorption de l'u.-v. moyen plus grande que dans l'ésérine ou son sulfate.

Ce spectre diffère donc beaucoup, dans son ensemble, de celui de la base pure ou du sulfate (Planches X et XII).

Sensibilité de la méthode : du rapprochement du spectre de la solution $\frac{N}{1000}$ et de celui de la solution $\frac{N}{10000}$, il résulte que le point de rebroussement, caractéristique, n'apparaîtra qu'avec des solutions de concentration au moins égale à $\frac{N}{3000}$, examinées sous des épaisseurs variant de 1 à 100 mm.

Salicylate de génésérine :

$C^{15}H^{21}N^3O^3 . C^7H^6O^3 = 429,3$ (échantillon dû à l'obligeance de M. le Prof. Michel Polonovski ; f. : 90°).

Etudié en solutions aqueuses $\frac{N}{1000}$ et $\frac{N}{10000}$.

1 bande, dans l'u.-v. moyen : base : de 2739,6 à 3214,2 ;

partie moyenne : de 2783,8 à 3154,3 ;

sommet : de 3020,8 à 2949,3.

Point de rebroussement : vers $\lambda = 2704,0$.

Par rapport au précédent, absorption u.-v. lointain et point de rebroussement décalés vers le rouge; bande plus large. Ce spectre est donc à peu près semblable à celui du salicylate d'ésérine; il s'en distingue seulement par l'intensité de l'absorption, plus forte que pour le salicylate d'ésérine (Planches X et XII).

Strychnine. — $C^{21}H^{22}N^2O^2 = 334$ (Th. Schuchardt, de Görlitz ; f. : 283°).

Solution employée : solution alcoolique $\frac{N}{1000}$.

1 bande, dans l'u-v. lointain allant de 2405 à 2684,8 ;

Point de rebroussement : $\lambda = 2382,2$.

Intensité de l'absorption, forte, la bande apparaissant pour de très faibles épaisseurs.

Déjà étudié par Hartley ; nos résultats concordent.

Brucine. — $C^{21}H^{20}(OCH^3)^2N^2O^2 = 394$ (Billault ; f. : 177°-178°).

Solutions essayées :

solutions aqueuses $\frac{N}{1000}$ et $\frac{N}{20000}$;

solution alcoolique $\frac{N}{10000}$.

2 bandes :

I. allant, à la base, de 2424,2 à 2840,7 ;
p. moy. : de 2493,4 à 2831,6 ; sommet 2684,8.

II. base : de 2858,5 à 3154,3 ;
p. moy. : de 2873,4 à 3154,3 ; sommet 3020,0.

Points de rebroussement : 1° 2395,7 ; 2° entre 2840,7 et 2858,5.

Le spectre d'absorption de la brucine diffère donc nettement de celui de la strychnine. Dans un mélange des deux alcaloïdes, la brucine sera décelée par sa seconde bande de l'u.-v. moyen (Planche XIII).

Sensibilité de la méthode. On pourra déceler la brucine dans une solution aqueuse ou alcoolique contenant au moins 0 gr. 000394 de brucine anhydre dans 10 cmc. de liquide.

Ergotinine cristallisée. — $C^{35}H^{40}N^{4}O^{6} = 612$ (due à l'obligeance de M. G. Tanret ; f. : vers 205°).

Solution employée : solution alcoolique $\frac{N}{1000}$;

1 bande, qui s'étend à sa base de 2749,4 à 3558,7 ;
partie moyenne de 2783,8 à 3526,1 ;
sommet : entre 3108,4 et 3154,3.

Point de rebroussement : 2746,6 (Planche XIV).

Sensibilité de la méthode : il faut au moins 15 cmc. d'une solution alcoolique contenant 0 gr. 001836 d'alcaloïde pour obtenir un spectre avec ses caractéristiques.

Aconitine cristallisée. — $C^{34}H^{57}NO^{11}$ (Ph. centrale de France ; f. : 185°–186°) ; azotate d'aconitine (id. ; f. : 199°).

Solutions utilisées :

sol. d'aconitine crist. pure : aq. $\frac{N}{10000}$, alcool. $\frac{N}{1000}$;

solution aqueuse nitrate d'aconitine crist. $\frac{N}{1000}$.

2 bandes d'absorption :

	Etendue	Sommet
I.	de 2254,8 à 2327,5	2278,8
II.	2631,1 à 2840,7	2727,6

Point de rebroussement : 1° entre 2246,7 et 2254,8 ; 2° 2612,0.

L'absorption du nitrate diffère seulement en ce qu'elle est moins forte pour l'u.-v. moyen et plus forte pour l'u.-v. lointain (Planche XV).

Sensibilité de la méthode. La bande I, bande d'extrême sensibilité, n'apparaît qu'avec des solutions $\frac{N}{10000}$.

Il faut remarquer *la grande ressemblance de ces spectres d'absorption avec ceux de la cocaïne ou de son chlorhydrate* : on ne peut que le regretter, car il n'est pas ainsi possible d'utiliser la spectrographie d'absorption pour rechercher et identifier l'aconitine, notamment en toxicologie.

Cet examen ne constituera donc qu'un élément supplémentaire de confirmation, lorsque les recherches chimiques et l'expérimentation physiologique auront déjà donné des résultats concordants.

II. — Glucosides.

Digitoxine. — $C^{34}H^{54}O^{11}$ = 638 (Kiliani) (Hoffman La Roche ; f. : 241°).

Solution utilisée : solution alcoolique $\frac{N}{1000}$.

Pas de bandes d'absorption. Absorption continue commençant dans l'ultra-violet extrême à $\lambda = 2221,1$ (pour 1 mm. d'épaisseur de solution) et augmentant progressivement vers le visible, jusqu'à $\lambda = 2586,0$ (pour 100 mm. d'épaisseur) (Planche XVI).

Digitonine. — $C^{27}H^{46}O^{14} = 407$ (Hoffman La Roche). Examinée en solution aqueuse $\frac{N}{1000}$.

Pas de bandes d'absorption. Absorption progressive et continue de l'u.-v. extrême seulement, de 2170,1 à 2246,7 (dans les conditions de nos expériences).

Strophantine. — $C^{31}H^{48}O^{12} = 612$ (Arnaud) ; (Merck ; f. : 185°–187°).

Solutions utilisées :

solutions aqueuses $\frac{N}{500}$ et $\frac{N}{1000}$.

Pas de bandes d'absorption ; absorption totale depuis l'u.-v. extrême inclus jusque vers $\lambda = 3075,8$ proportionnellement à l'épaisseur de solution traversée (Planche XVI).

III. — Mélanges d'alcaloïdes.

Ce genre de recherches n'avait jamais été pratiqué.

Sédol. — Produit spécialisé, utilisé en thérapeutique (maison A. Buisson, Paris) ; c'est une solution présentée en ampoules de 1 cmc. pour injections hypodermiques dont la composition indiquée est la suivante :

Scopolamine HBr........ o gr. 0002
Morphine HCl .... o gr. 006
Sérum spartéiné à 2 %.... 1 cmc.

Nous en avons étudié l'absorption à l'aide d'une solution préparée avec 2 cmc. de Sédol étendus à 100 cmc. avec de l'eau distillée.

Dans cette solution, le bromhydrate de scopolamine s'y trouve à une concentration égale environ à $\frac{N}{100000}$; le chlorhydrate de morphine à $\frac{N}{3000}$, le sulfate de spartéine à $\frac{N}{1000}$, le sérum renferme 7 gr. de NaCl ‰

L'expérience nous a montré qu'à ces concentrations la scopolamine, la spartéine et NaCl n'avaient aucun pouvoir abondant sur les rayons u.-v. : par suite seul apparaît le spectre de la morphine.

La méthode spectrographique adoptée nous a donc permis de *vérifier la présence effective de chlorhydrate de morphine* dans le Sédol et de constater, par comparaison avec une solution de ce sel d'alcaloïde $\frac{N}{1000}$, que *la quan ité qui s'y trouve dissoute correspond à la concentration d'une solution de morphine HCl égale environ à* $\frac{N}{3000}$ (la solution que nous avons examinée renferme en effet o gr. 012 de morphine H Cl %, quantité correspondant très approximativement à cette concentration (Planche VIII).

Mélange de chlorhydrate de morphine et de narcotine. — Cet essai a été fait afin de rechercher si l'examen du spectre d'absorption permettrait de déceler la présence de narcotine dans un échantillon de morphine ; il constitue un contrôle de la pureté de la morphine, vérification que prescrit d'ailleurs le Codex.

La solution examinée avait la composition suivante :

Chlorhydrate de morphine...........	0 gr. 01875
Narcotine..........................	0 gr. 02065
HCl pur............................	IV gouttes
Eau dist. Q. S. pour..................	100 cmc.

Cette solution correspond, pour chacun des alcaloïdes, à une solution $\frac{N}{2000}$.

Caractéristiques de son spectre :

1 bande s'étendant de 2631,1 à 3306,0 ; sommet : $\lambda = 3100,4$.

Point de rebroussement : entre 2625,8 et 2631,1.

La comparaison de ce spectre avec ceux de la morphine et de la narcotine montre que celui du mélange diffère de l'un et de l'autre et *se rapproche de celui de la narcotine* : celle-ci plus absorbante que la morphine a une influence prépondérante et conditionne l'allure du spectre du mélange, ce qui permet de déceler sa présence (Planche IX).

Sensibilité de la méthode : On peut obtenir un spectre caractéristique avec des solutions quatre fois plus étendues que celle que nous avons utilisée, en les examinant sous des épaisseurs variant de 2 à 80 mm.

Mélange de chlorhydrate de cocaïne et de novocaïne. — Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher la substitution possible de la novocaïne à la cocaïne, d'un prix plus élevé, par l'examen du spectre d'absorption d'une solution du mélange.

Solution utilisée :

Chlorhydrate de cocaïne............	0 gr. 017
Novocaïne.........................	0 gr, 013625
Eau distillée Q. S. pour............	100 cmc.

Correspondant, pour chacun des deux corps, à une solution de concentration égale à N/2000.

Caractéristiques du spectre : 1 bande, allant de $\lambda =$ 2539,0 à 3178,1 ;

Point de rebroussement : $\lambda = 2533,7$.

Ce spectre *diffère donc de celui de la novocaïne et de celui du chlorhydrate de cocaïne* : il indique donc que l'on n'a pas à faire à l'un ou à l'autre de ces corps purs.

En outre, d'une part, l'intensité de l'absorption, la position et la largeur de la *bande* démontrent que celle-ci est *due à la novocaïne* ; d'autre part, l'absorption produite dans l'u.-v. extrême est semblable à celle provoquée par une solution de cocaïne (la novocaïne absorbe peu cette région).

La solution du mélange de ces deux produits présente donc un spectre dans lequel se manifestent, par certaines de leurs caractéristiques essentielles, le spectre particulier de chacun d'eux (Planches VI et VII).

Conclusions.

Les recherches, dont nous venons d'exposer les résultats, montrent :

I° Que la méthode que nous avons adoptée tant pour la photographie du spectre que pour la lecture et la représentation graphique du spectrogramme obtenu, est simple, précise ;

II° Qu'elle permet, à l'aide en particulier de la connaissance du point de rebroussement, généralement spécifique d'un alcaloïde, et accessoirement des autres caractéristiques du spectre :

1° La recherche, l'identification d'un alcaloïde dans une solution ;

2° La vérification de sa pureté (ex : mélange de morphine et de narcotine) ;

3° Son dosage dans une solution par comparaison avec une solution témoin (cas de la morphine dans le « Sédol ») ;

4° La recherche, la caractérisation et le dosage d'un alcaloïde dans une solution d'un mélange :

a) Soit de deux alcaloïdes ayant sur les rayons u.-v. un pouvoir absorbant différent (ex : mélange de cocaïne HCl et de novocaïne; strychnine et brucine), les spectres particuliers de chacun d'eux se manifestant distinctement sur le spectre du mélange par certaines de leurs caractéristiques propres ;

b) Soit de deux alcaloïdes dont l'absorption, se produisant dans les mêmes régions spectrales est

cependant, pour l'un d'eux, plus intense que pour l'autre (ex : mélange de morphine et de narcotine) ;

c) Soit de plusieurs alcaloïdes dont un seul possède un spectre caractérisé (ex : morphine dans le « Sédol »).

Dans le cas des *alcaloïdes et des glucosides qui présentent une absorption générale*, nous n'avons pas de points de rebroussement. L'absorption sera caractérisée par la courbe tout entière ; de même, les composés auxquels elle se rapporte ; mais alors, la méthode spectrographique ne pourra jouer qu'un rôle secondaire et accessoire. Ce cas est rare pour les alcaloïdes.



Etudes spectrographiques de résidus secs d'eaux minérales naturelles.

Nous étant ainsi familiarisé avec certaines des méthodes de l'analyse spectrale dans l'ultra-violet, nous avons été naturellement conduits à la pratique de celles qui s'appliquaient aux recherches de chimie minérale.

C'est ainsi que nous avons examiné le spectre d'émission du résidu de deux eaux minérales naturelles.

Eau minérale de Nabias (Argelès-Gazost).

Nous avons pratiqué l'examen direct du résidu sec d'évaporation de 100 litres d'eau minérale, d'abord par la méthode des sels fondus après attaque par Na^2CO^3 en fusion (A. de Gramont), puis, pour con-

trôle et précisions, par la méthode de E. Dureuil, utilisant les électrodes-support de Mg.

La lecture des spectrogrammes nous a indiqué la présence de :

Na, Ca, Si, Al, Fe, K, Mg, Cl, Bo et Sr,

corroborant ainsi les résultats de l'analyse chimique, sauf en ce qui concerne le *Sr que la spectrographie nous a permis de déceler* et le *Bo que l'examen spectrographique nous a incité à doser*, l'analyse chimique ne nous l'ayant fait supposer qu'à l'état de traces.

Nous n'avons *pas trouvé de métaux des terres rares*, ce que nous escomptions quand nous avons entrepris cet essai ; cet insuccès tient vraisemblablement à la trop forte proportion relative dans la masse du résidu des métaux alcalins et alcalino-terreux, ceux-ci masquant les métaux rares en les diluant au delà de la limite de sensibilité, en ce qui les concerne, de la méthode spectrographique.

Eau minérale du Fayet-St-Gervais (Source Gontard).

Nous avons utilisé le résidu sec de 25 litres d'eau ; son examen spectrographique a été effectué suivant les procédés ci-dessus indiqués.

Eléments trouvés déjà déterminés par l'analyse chimique :

Fe Si, Ca, Sr, Mg, Na, K ;

Eléments découverts : Bo, Zn.

Pas d'éléments appartenant au groupe des terres rares ;

ceci tient peut-être encore aux raisons précédemment énoncées.

Dans ces deux cas, il y a lieu de procéder à l'analyse spectrographique sur chacun des précipités obtenus après séparation chimique pratiquée sur le résidu brut total ; ces recherches sont d'ailleurs en cours.

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE
ET
CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE ORGANIQUE

RECHERCHES SUR LA CATALYSE DU BORNÉOL ET DU CAMPHRE, DU GÉRANIOL ET DU THYMOL

Sur la catalyse du bornéol et l'hydrogénation catalytique du camphre et de la camphoroxime.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 417, 733, 1911).

Recherches sur la catalyse du camphre et du bornéol.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 368, 1912).

Recherches sur la production de terpènes par catalyse du bornéol; catalyse du géraniol et du thymol.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 842, 1912).

Catalyse du bornéol en présence de métaux et d'oxydes métalliques.

En collaboration avec M. J. Aloy (*Journ. de l'harm. et de Chim.*, 7e série, t. X, p. 49, 1914).

Catalyse du bornéol et du thymol. Étude des produits obtenus dans ces réactions.

Thèse pour le Doct. de l'Université, mention Pharmacie, Toulouse, 1914.

Ces recherches ont été inspirées par M. Paul Sabatier, membre de l'Institut, et effectuées dans le laboratoire de notre maître, M. J. Aloy alors professeur à la Faculté de médecine de Toulouse.

Elles sont une application des méthodes classiques de catalyse de M. Sabatier et de ses collaborateurs, MM. Mailhe et Senderens.

Catalyse du bornéol en présence de métaux divisés.

Dans l'exposé de leur méthode générale de déshydrogénation catalytique par les métaux divisés MM. Sabatier et Senderens ont fait connaître un nouveau mode de préparation des aldéhydes et des cétones à partir des alcools primaires et secondaires correspondants.

Ce procédé convient aux alcools de la série cyclique comme à ceux de la série acyclique ; nous l'avons appliqué au *bornéol*, $C^{10}H^{18}O$, alcool secondaire de la série terpénique ; celui-ci donne très facilement par déshydrogénation en présence de métaux divisés la

cétone correspondante, c'est-à-dire le camphre. Nous avons étudié les conditions de cette transformation en utilisant comme catalyseurs Cu, Ni et Fe divisés obtenus en réduisant leurs oxydes par H. Le cuivre a donné les meilleurs résultats.

Transformation en camphre. — Les vapeurs de bornéol, obtenues en le volatilisant autant que possible sans le fondre, sont dirigées très lentement sur une traînée de cuivre divisé, porté à une température voisine de 300° : il se dégage régulièrement de l'hydrogène et il y a formation de camphre :

$$C^{10}H^{18}O \rightarrow H^2 + C^{10}H^{16}O.$$

L'opération est effectuée dans un large tube de verre placé sur une grille à combustion : le bornéol est placé à l'une des extrémités dans une série de nacelles ; le camphre produit vient se déposer à l'autre bout, dans les parties froides de l'appareil. L'entraînement des vapeurs de bornéol est assuré par un courant très lent d'un gaz inerte (N, par ex.) à raison de 1 bulle chaque 10".

La quantité de camphre produite augmente régulièrement de 240° à 280-300°. A cette dernière température, la transformation est totale. Au-dessous de 300°, la proportion diminue ; elle est cependant encore importante à 350°. Le camphre obtenu est séparé du bornéol non transformé, en soumettant le mélange à l'oximation : la camphoroxime formée est dissoute dans SO^4H^2 dilué et le bornéol restant est éliminé par dissolution dans l'éther. Lorsque le bornéol se trouvait en assez grande proportion dans le

mélange (ceci se produit quand la température de la réaction est inférieure à 280°), c'est le bornéol que nous avons séparé sous forme d'éther succinique suivant la méthode de Haller.

Transformation en terpènes. — Si la déshydrogénation est conduite à une température de 400° et au-dessus, 420°-430° prennent naissance des liquides colorés en jaune clair, d'odeur résineuse agréable, moins denses que l'eau, inflammables.

Ces liquides présentent les caractères des terpènes : leur dissolution dans l'anhydride acétique se colore en rouge par addition de 1 goutte de SO^4H^2. Ils distillent entre 155° et 175° et peuvent être fractionnés en deux parties : l'une, distillant de 155° à 160°, d'une densité de 0,860 à 20° ; $n_{D}+_{20°} = 1{,}468$; elle est constituée par un mélange de terpènes bivalents ou bicycliques (type pinène) ; l'autre distille de 170° à 177°, $d_{20°} = 0{,}850$, $n_{D20°} = 1{,}475$, et renferme des terpènes monocycliques ou tétravalents (genre limonène).

En utilisant Ni réduit, ce n'est que vers 350° que nous avons obtenu du camphre et à 450° des liquides terpéniques. Avec Fe, les résultats ont été encore moins satisfaisants qu'avec le nickel.

La production de terpènes dans cette réaction catalytique est accessoire. Seule la transformation en camphre est le résultat principal. Aussi cette propriété du cuivre divisé de provoquer la tranformation du bornéol en camphre, que nous avons trouvée, et que nous avons alors signalée comme susceptible d'applications industrielles, a fait, depuis, l'objet de

brevets en Angleterre, en Allemagne et en France, pour son exploitation dans la dernière étape de la préparation du camphre artificiel.

Catalyse du camphre. — Cet essai, pratiqué dans les mêmes conditions que ci-dessus, en vue de l'obtention directe de terpènes, n'a donné aucun résultat, soit en présence de Cu, soit de Ni, chauffés entre 350° et 450° et même jusqu'à 500°.

La production de terpènes par catalyse sur Cu est donc spéciale au bornéol.

Hydrogénation catalytique du camphre.

Nous avons essayé la réaction inverse de celle qui nous avait donné le bornéol, c'est-à-dire l'hydrogénation directe du camphre par l'hydrogène en présence de Ni divisé, très actif, chauffé vers 200° pour retour au bornéol.

Cet essai a été infructueux ; soit que la température ait été de 150°-170°, conditions normales d'hydrogénation des cétones, soit qu'elle ait été portée à 180°-200°, 220° et même 250°, soit enfin que nous nous soyions adressés, comme catalyseurs, au Cu, Co ou Fe, portés successivement à 200°, 300° et 400°.

L'hydrogénation ne semble donc pas possible dans les conditions où nous nous sommes placés. Mais l'on ne peut s'empêcher de mettre en parallèle cette impossibilité et la facilité de l'hydrogénation des cétones cycliques : cette stabilité toute spéciale vis-à-vis de l'hydrogène est apparemment due à la position du

groupement cétonique dans la molécule du camphre ; elle est un argument supplémentaire en faveur de la complexité de cette molécule reconnue par certains auteurs, notamment par Komppa qui représente le camphre par une formule à 2 noyaux pentagonaux accolés, ayant 2 côtés communs et situe le groupement CO sur le noyau intérieur.

Hydrogénation de la camphoroxime.

Par contre cette méthode d'hydrogénation directe nous a très bien réussi appliquée à la camphoroxime.

La camphoroxime a été préparée d'après le procédé Auwers : on obtient un produit cristallisé fondant à 119°.

Nous avons, selon la technique de M. Mailhe, dirigé un mélange de vapeurs de camphoroxime et d'hydrogène sur du nickel divisé, porté à 180°-200°. Il y a hydrogénation régulière et nous *avons obtenu les trois amines correspondantes* : bornylamine, dibornylamine, solides, et camphylamine, liquide, bouillant vers 190° ; il y a prédominance de dibornylamine, due à la décomposition vers 200° de la bornylamine, amine primaire, avec dégagement de NH^3.

Catalyse du bornéol en présence d'oxydes métalliques irréductibles.

MM. Sabatier et Mailhe ont montré que des vapeurs d'alcools dirigées sur des oxydes métalliques (alumine, oxyde bleu de tungstène, surtout thorine),

chauffés entre 280°-300°, donnent naissance par déshydratation des alcools à des carbures éthyléniques.

Nous inspirant de ces travaux, nous avons appliqué la méthode au bornéol : *celui-ci déshydraté est dédoublé en eau et carbures terpéniques* :

$$C^{10}H^{18}O \rightarrow H^2O + C^{10}H^{16} ;$$

étant donné la diversité des terpènes formés, cette déshydratation doit vraisemblablement être accompagnée d'une hydrogénation par suite de la rupture de certains noyaux.

Nous avons essayé divers catalyseurs : alumine, chauffée à 320° ; oxyde bleu de tungstène, Tu^2O^5, porté vers 350° ; oxyde d'uranium, vers 350°. *La thorine* ThO^2, *est le catalyseur de choix.*

Le bornéol, volatilisé, passant sur de la thorine, chauffée à 350°, sans dépasser 400°, est transformé intégralement en eau et en un liquide jaune verdâtre, fluorescent, très mobile, à odeur terpénique assez forte.

Ce liquide après déccantation et dessiccation sur $CaCl^2$, distille entre 150° et 180° ; $d_{+20°} = 0{,}8645$; $n_{D+20°} = 1{,}472$; $\alpha_D = +1°46'$; neutre au tournesol.

Etude de ce liquide. — Par distillation fractionnée, nous avons séparé deux portions principales : l'une bouillant de 150° à 161°, constituant les 3/4 du liquide primitif ; l'autre bouillant de 172° à 180°.

Elles donnent les réactions colorées des terpènes.

a) *Fraction bouillant de* 150° *à* 161°. Rectifiée, se fractionne en quelques centimètres cubes d'un liquide passant de 150° à 155° et en une portion importante bouillant de 156° à 161°.

Cette dernière portion est un liquide légèrement jaune, à odeur nettement térébenthinée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone.

$D_{+20^\circ} = 0{,}860$; $n_{D+20^\circ} = 1{,}470$; α_D = très faiblement dextrogyre.

R. M. trouvé = 43,80.

R. M. calculé pour $C^{10}H^{16}$ et une double liaison = 43,53.

Ces constantes physiques montrent que cette fraction est essentiellement constituée par du *pinène droit*.

b) *Fraction bouillant entre* 172° *et* 180°. Rectifiée passe entre 172° et 176° ; laisse un résidu résinifié.

Liquide jaune d'or, odeur rappelant faiblement l'essence de citron.

$D_{+20^\circ} = 0{,}852$; $n_{D+15^\circ} = 1{,}480$.

Paraît être constitué par un terpène du type limonène ou sylvestrène.

Essais d'identification par voie chimique. — Nous avons, avec ces deux fractions, essayé d'obtenir les chlorures, bromures et nitrosochlorures correspondant aux terpènes ci-dessus désignés : nous n'avons pu obtenir de dérivé, soit cristallisé, soit liquide, défini.

Cet insuccès nous a fait supposer la présence, mélangés aux terpènes identifiés par leurs constantes physiques, de certaines quantités d'autres produits, probablement terpéniques, qui empêchent l'obtention de dérivés nettement définis.

Aussi, bien que nous ayions conclu, alors, à la

prédominance de pinène, avons-nous, depuis peu, repris ces recherches en vue d'une détermination précise des terpènes obtenus, à la lumière des progrès réalisés au cours de ces dernières années dans l'étude des composés terpéniques. Ces travaux ne sont pas suffisamment avancés pour avoir pu faire l'objet de communications.

Catalyse du menthol en présence de thorine.

Des vapeurs de menthol, $C^{10}H^{20}O$, dirigées sur la thorine, chauffée entre 350° et 400°, ont donné naissance à un liquide incolore, d'odeur forte, agréable, distillant entre 167 et 178°.

Rectifié il donne une grande quantité d'un nouveau liquide, bouillant à 167–170° ; $d_{+20°} = 0{,}817126$; $n_{d+20°} = 1{,}456$.

R M mesuré = 45,73, RM calculé pour $C^{10}H^{18}$ + 1 double liaison = 45,635 ; nous sommes donc en présence d'un mélange des 3 *menthènes, avec prédominance du* $\triangle_3$ *p.*

Catalyse du géraniol en présence de thorine.

En dirigeant des vapeurs de géraniol sur de la thorine, chauffée à 350°, nous avons obtenu un liquide qui, par distillation fractionnée, donne 2 portions :

Première fraction, représentant les 3/4 du liquide : éb. : entre 160 et 165° ;

$$n_{D+20°} = 1{,}460 \ ; \ d_{+20°} = 0{,}8259 \ ;$$

répond aux constantes physiques du géraniène, terpène cyclique décrit par Jacobsen.

Deuxième fraction, en petite quantité : éb. : entre 175° et 180° ; I goutte dissoute dans 2 cmc. d'anhydride acétique donne par addition de I goutte de SO^4H^2 une coloration bleue, réaction caractéristique du sylvestrène.

Le *géraniol, alcool primaire appartenant à la série des terpènes acycliques, se cyclise par déshydratation catalytique en géraniène et sylvestrène.*

Catalyse du thymol en présence de thorine.

Ces expériences sont une application de la méthode de déshydratation catalytique des phénols de MM. Sabatier et Mailhe en vue de la préparation d'oxydes phénoliques.

Préparation du thymate d'éthyle. — En dirigeant sur ThO^2, à 400°-420°, un mélange de vapeur de thymol et d'alcool absolu (on utilise pratiquement une solution de thymol dans l'alcool) nous avons obtenu un liquide bouillant à 225°, point d'ébullition correspondant, à 2 degrés près, à celui de l'éthyl-thymol préparé par une autre voie (Jungfleisch).

Préparation du thymate de propyle. — En faisant passer sur ThO^2, chauffée entre 400° et 430°, les vapeurs d'une solution de thymol dans l'alcool pro-

pylique normal, nous avons obtenu le thymate de propyle, liquide jaune clair, à odeur phénolique agréable bouillant à 243°–245°.

Préparation de l'oxyde mixte de phényle et de thymyle.— Des vapeurs d'une solution benzénique de thymol et de phénol, dirigées sur ThO^2, à 400°-420°, donnent naissance, en majeure partie à un liquide huileux, légèrement jaunâtre, fluorescent, bouillant entre 295° et 300° : l'oxyde de phényle et de thymyle, préparé par une autre voie, bout à 297°.

Préparation de l'oxyde de thymyle. — Nous l'avons obtenu par un procédé indirect, indiqué par M. Mailhe pour l'obtention de l'oxyde de carvacryle, en dirigeant les vapeurs d'une solution de thymol dans l'alcool méthylique sur la thorine chauffée à 420°. C'est un solide qui se présente en cristaux peu colorés en jaune, après cristallisation soit dans l'alcool froid, soit dans l'éther, se sublimant à 109° en aiguilles soyeuses blanches et fondant à 116°-118°.

RECHERCHES SUR L'ABSORPTION DES RAYONS ULTRA VIOLETS PAR LES ALCALOIDES ET LES GLUCOSIDES : RAPPORT ENTRE LEUR SPECTRE D'ABSORPTION ET LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE

Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violets par les alcaloïdes et les glucosides.

Bull. Soc. chim., IV[e] série, tome XXXIX, p. 1527, 1926.

Thèse Doct. Méd., Toulouse, 1926.

Sur le spectre d'absorption ultra-violet de la chélidonine.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences, tome 190, 1930, p. 499.

Quand nous avons entrepris nos recherches sur les spectres d'absorption des alcaloïdes et des glucosides, nous n'avons pas eu seulement en vue leur application comme procédé d'analyse qualitative et quantitative.

Nous nous sommes aussi proposé de rechercher dans quelle mesure le spectre permettrait de nous rendre compte de la structure moléculaire des alcaloïdes ou glucosides que nous étudiions et de nous prononcer, le cas échéant, entre deux formules possibles.

Ici encore, nous verrons le parti que l'on peut tirer de la notion du point de rebroussement considéré comme spécifique de l'absorption d'un composé organique.

Nous classerons les alcaloïdes en tenant compte de leur noyau essentiel pour ceux dont la constitution chimique est établie : dans ce cas, la spectrographie viendra seulement confirmer l'interprétation admise.

Pour ceux dont la constitution n'est pas établie d'une façon définitive, mal connue ou inconnue, que nous grouperons sous la rubrique alcaloïdes divers, la spectrographie nous permettra de nous déterminer en faveur d'une conception donnée.

Nous indiquerons, enfin, les renseignements que nous ont donnés l'examen du spectre d'absorption de certains alcaloïdes synthétiques et de quelques glucosides.

Alcaloïdes a noyau pyridique.

Conicine ; *Isopellétiérine.* — Leurs spectres ne présentent pas de bandes, mais offrent seulement une absorption générale et progressive des u.-v. extrême et lointain. Ces résultats ne paraîtront pas étonnants, quand on rapprochera les spectres d'absorption de ces alcaloïdes, constitués par un noyau pyridique saturé, de ceux de la pyridine et de la pipéridine, étudiés par P. Steiner et par Hartley : la saturation du noyau pyridique, entraînant la disparition des doubles liaisons, a provoqué une diminution de l'absorption, produit une fusion des bandes de la pyridine et donné

ainsi un spectre simplifié sans détails caractéristiques ; les chaînes latérales, très simples, n'ont eu aucune influence sur l'absorption.

Pseudo-pellétiérine. — Spectre présentant une absorption générale et progressive ; il ne permet pas, ce qui est une exception, de se prononcer sur la constitution de cet alcaloïde ; en effet, celui-ci peut être considéré soit comme constitué par un noyau pyridique double, soit comme un dérivé de la tropine ; or son spectre d'absorption se rapproche autant de celui de la tropine que de celui de noyaux pyridiques saturés accolés ; en effet ces deux corps absorbent peu, ne présentent pas de bandes et offrent une absorption générale des u.-v. extrême et lointain et d'une partie de l'u.-v. moyen.

Alcaloïdes a noyau tropanique

Atropine ; *hyoscyamine*, son isomère ; *hyoscine* ; *cocaïne* ; *homatropine*. — Nous rappellerons les caractéristiques essentielles de leurs spectres :

Généralement une bande unique, dans l'u.-v. moyen, résultant de la fusion des deux signalées, dans la même région, pour la solution alcoolique de l'hy scyamine ou de l'atropine; l'ultra-violet lointain et l'ultra-violet extrême absorbés, dans tous les cas, d'une façon continue et progressive. Position identique du point de rebroussement ($\lambda = 2493,4$), sauf dans le cas de la cocaïne, où il est à $\lambda = 2612,0$.

Ces spectres présentent donc entre eux une grande simi-

litude ; les courbes représentatives de leur absorption sont par suite à peu près semblables (Planches III, IV, V et VI). Néanmoins, il y a une *différence très nette entre le spectre d'absorption des alcaloïdes du groupe de l'atropine et celui de la cocaïne* : l'absorption présentée par celle–ci est environ 10 fois plus forte et son spectre est, par rapport aux autres, entièrement décalé vers le rouge (point de rebroussement 2612 au lieu de 2493,4).

La similitude ne saurait nous surprendre : ces alcaloïdes possèdent le même noyau tropanique et à celui–ci est accolée la molécule benzénique plus ou moins modifiée. C'est à la molécule benzénique qu'est due la bande commune à ces alcaloïdes : elle conditionne leur spectre puisqu'elle est cause de ce qui en constitue l'élément typique ; au noyau tropanique, au contraire, dont l'influence sur l'absorption est peu sensible, est due l'absorption, plus ou moins faible selon le produit considéré, qui affecte les régions lointaine et extrême de l'ultra-violet.

Quant à la différence qui distingue de la cocaïne les alcaloïdes du groupe de l'atropine, elle provient essentiellement de l'influence sur l'absorption de la molécule éthérifiant le noyau tropanique : pour *la cocaïne c'est l'acide benzoïque* qui détermine le spectre, le groupement — CO^2–CH^3, qui alourdit le reste tropanique, accroissant aussi cependant l'intensité de l'absorption ; pour *les substances du groupe de l'atropine, la portion benzénique seule de l'acide tropique* intervient pour conditionner l'absorption.

Cette interprétation est corroborée d'une part par l'examen du spectre du benzoate d'éthyle, fort semblable à celui de la cocaïne (planche VI), et, d'autre part, par celle déjà donnée par V. Henri au spectre d'absorption de l'atropine.

Alcaloïdes a noyau phénanthrénique.

Dionine. — Cet alcaloïde présente un spectre semblable à celui de la morphine. D'autre part, comparé à celui de la codéine ou méthylmorphine, on le trouve à peu près analogue à ce dernier ; ainsi se poursuit dans une de leurs propriétés physiques, l'analogie, constatée dans leurs propriétés chimiques analytiques, entre la dionine et la codéine.

L'analyse des spectres de la morphine et de certains de ses dérivés (V. Henri et Gompel ; P. Steiner), établit que ces spectres sont une *simplification de celui du phénanthrène,* noyau constitutif de ces alcaloïdes. L'analogie observée dans les spectres de la dionine et de la morphine ou de la codéine autorise à *appliquer la même interprétation au spectre de la dionine.*

Chélidonine. — Le spectre de celle-ci a une ressemblance frappante avec ceux de la thébaïne et de la morphine, entre lesquels il se place, pour ainsi dire. Il convient donc de considérer cet alcaloïde comme un dérivé du *phénanthrène* et non de l'isoquinoléine, ainsi que cela avait été d'abord supposé.

ALCALOÏDES A NOYAU TRYPTOPHANIQUE.

Esérine et génésérine. — L'ésérine et ses sels d'acides minéraux et la génésérine présentent un spectre d'absorption de 3 bandes ; leurs salicylates ont un spectre à 1 seule bande ; cette différence est attribuable à l'action particulière exercée par l'acide salicylique sur les rayons ultra-violets lointains et extrêmes : l'absorption intense produite dans ces régions par cet acide l'emporte sur celle exercée par les alcaloïdes.

Leur constitution chimique a été établie par les travaux de MM. Max et Michel Polonovski. Ces alcaloïdes sont constitués par : 1° Un noyau indolique diméthylé et porteur d'un groupe phénolique uréthanisé; 2° un noyau méthylpyrrolidique. Ces savants les rapprochent, en définitive, d'un oxhyhydro-tryptophane, isolé par Abderhalden et Sickel au cours de l'hydrolyse de la caséine.

Or, si l'on compare les *spectres d'absorption de l'ésérine et de la générésine à ceux de leurs constituants* (indol, tryptophane, scatol), établis par Dhéré et par Friedli, *on constate leur ressemblance.* Toutefois dans l'ésérine et la génésérine, le spectre est déplacé en entier vers le rouge : le sens de ce transfert s'explique par l'adjonction au noyau indolique de groupements compliqués : uréthane et noyau pyrrolidique méthylé. Par conséquent, l'examen du spectre d'absorption de ces substances est une nouvelle preuve de leur constitution moléculaire fixée par MM. Polonovski.

Alcaloïdes divers.

Parmi ceux ainsi classés, nous n'en avons étudié que trois : strychnine et brucine ; aconitine.

Strychnine et *brucine*. — Leurs spectres d'absorption sont nettement différents : ces alcaloïdes, bien que possédant un noyau global comparable, peuvent donc être considérés comme dérivant d'un noyau essentiel différent.

Nos recherches montrent en effet que, dans la *strychnine*, l'élément essentiel du noyau global dont l'influence serait prépondérante vis-à-vis des rayons u.-v. serait le *noyau pyridique*, à peu près intact, le noyau quinoléique étant au contraire modifié. Dans la *brucine*, le noyau pyridique ayant au contraire subi une transformation, ce serait le *noyau quinoléique*, peu modifié, qui prévaudrait.

Aconitine. — Les spectrogrammes et les courbes obtenus pour l'aconitine et son nitrate ont une *grande ressemblance avec ceux obtenus dans le cas de la cocaïne* et de son chlorhydrate ; *les points de rebroussement sont les mêmes* ; cependant, *l'absorption produite par le chlorydrate de cocaïne est plus forte que celle présentée par le nitrate d'aconitine*.

Cette analogie nous autorise à admettre que la forme du spectre d'absorption de l'aconitine ou acétyl-benzoylaconine, est *essentiellement déterminée par la molécule acide benzoïque*.

Alcaloïdes synthétiques.

Stovaïne. — Spectre d'absorption fort semblable à celui du chlorhydrate de cocaïne ; notamment, même point de rebroussement (2612). Il est donc déterminé, comme celui de la cocaïne, par la *molécule acide benzoïque*.

Novocaïne. — Son spectre rappelle celui de *l'acide paraaminobenzoïque*, étudié par R. Magini ; c'est donc l'absorption propre de cet acide éthérifiant qui conditionne le spectre de la novocaïne.

Glucosides.

Les glucosides sont caractérisés par une absorption dans l'u.-v., générale et progressive ; il n'y a pas d'éléments distinctifs marquants. Le cas paraît, pour cette classe de composés, général ; les observations que nous avons faites sur certains d'entre eux nous autorisent à l'affirmer.

Leur absorption est définie par la courbe tout entière.

Conclusions.

De l'ensemble de ces recherches, il résulte que la méthode d'étude des spectres d'absorption u.-v., que nous avons adoptée, permet d'obtenir des renseignements utiles sur la structure moléculaire des alcaloïdes : on reconnaît en effet généralement dans

le spectre obtenu celui des constituants plus ou moins modifié.

Le point de rebroussement est différent pour les alcaloïdes de constitution différente; il est au contraire déterminé par la longueur d'onde d'une même raie lorsqu'ils possèdent soit un même noyau, soit des groupements atomiques identiques; dès lors, il n'est plus spécial à l'alcaloïde, mais permet par contre de caractériser tel ou tel groupement spécifique (ex. : acide benzoïque dans cocaïne, aconitine, stovaïne) et, quelquefois un groupe d'alcaloïdes (ex. : alcaloïdes du groupe de l'atropine).

CHIMIE BIOLOGIQUE

Etude spectographique des lipides constitutifs de l'organisme.

En collaboration avec M. L Bugnard (*Comptes-rendus des séances de la Soc. Biol.*, t. CI, p. 420, 1929).

C'est dans le but de mettre en évidence la présence de l'ergostérol et des produits antirachitiques, que nous avons étudié les spectres des lipides totaux extraits d'organes animaux et ceux des lipides constitutifs.

Les lipides totaux sont obtenus par extraction à l'alcool au réfrigérant de Kumagawa pratiquée sur la poudre de tissus sèche de lapin (méthode de Schmidzu) ; les lipides constitutifs, lipides adhérents au stroma cellulaire, sont obtenus par la méthode de saponification totale, dite de Kumagawa, pratiquée sur le résidu des tissus précédemment traités.

Le spectre d'absorption u.-v. de solutions alcooliques à 1 % de ces deux sortes de lipides, examinés sous une épaisseur de 3 mm., avec, comme source de lumière, l'étincelle condensée jaillissant entre deux électrodes de fer, montre la présence de *4 bandes d'absorption*.

Elles sont *situées vers* 2823, 2684, 2628 *et* 2550 Å ; dans le cas des solutions des lipides constitutifs, ces bandes sont plus intenses.

La position de ces bandes correspond à celles déjà signalées dans le spectre de l'ergostérol et de ses produits de transformation actifs (avant irradiation : 2935, 2815, 2700 et 2600; après irradiations : les mêmes, plus une nouvelle bande vers 2500, celle-ci caractéristique de la présence de vitamine D; — Poehl; Heilbronn, Kamm, Morton ; — R. Fabre et Simonnet).

Ces recherches nous permettent de conclure à la présence de l'ergostérol et de ses produits de transformation actifs dans les lipides constitutionnels de l'organisme d'animaux normaux et de dire que les produits antirachitiques sont, par conséquent, des principes constituants de l'organisme et non des principes d'apport alimentaire.

Nous poursuivons ces recherches par l'étude des lipides extraits des divers organes.



TABLE DES MATIÈRES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Troisième partie. — Chimie organique et chimie biologique.

Chimie organique.

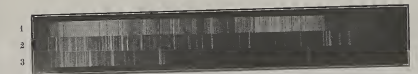
Chimie biologique.

Imp. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 5-1930

PLANCHE I

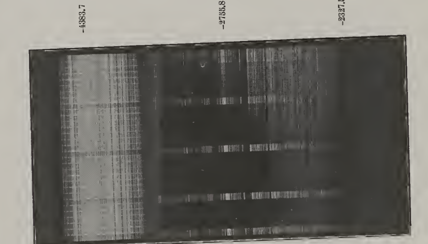
-2194.7

1
2
3



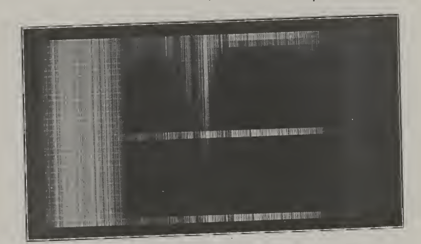
Spectres d'étincelle { 1. — du Fer. 2. — de l'alliage Plomb-Cadmium. 3. — de l'Aluminium.

-4383.7 -2755.8 -2327.5



Spectre d'absorption de la Novocaïne en solution aqueuse $\frac{N}{10000}$

-2327.5 -2203.6



Spectre d'absorption de l'Esérine crist. pure en solution dans l'alcool $\frac{N}{1000}$



U. A.

2200 2300 2400 2500 2600 2700

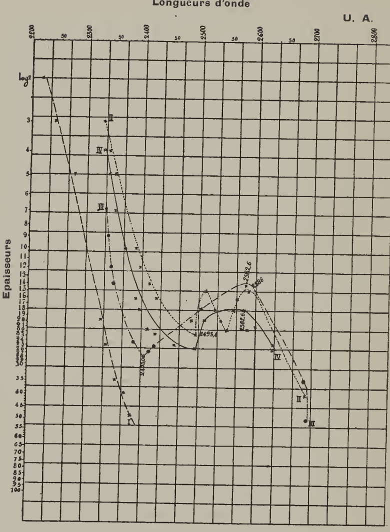
Epaisseurs

I. — Isopellétiérine, sol. aq. $\frac{N}{250}$.
a) se rapporte à des raies d'intensité initiale faible.
b) se rapporte à des raies de forte intensité.

I. — Isopellétiérine, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.
c) se rapporte à des raies d'intensité initiale faible.

II. — Pseudopellétiérine, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

PLANCHE II



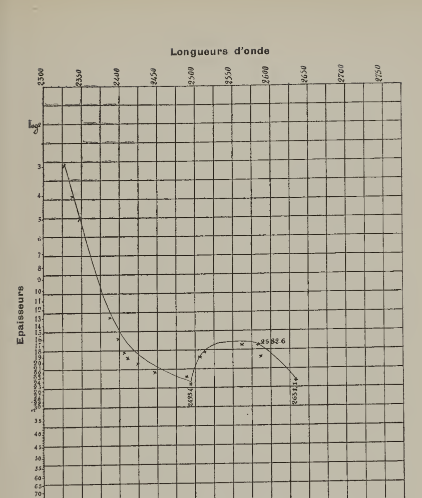
I. — Sulfate d'atropine, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

II. — Atropine pure et Hyoscyamine pure, sol. alcool. $\frac{N}{100}$.

III. — Hyoscyamine pure, sol. aq. $\frac{N}{100}$.

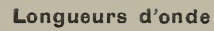
IV. — Bromhydrate d'hyoscyamine, sol. aq. $\frac{N}{100}$.

PLANCHE III



Bromhydrate d'Hyoscine, sol. aq. $\frac{N}{100}$.

PLANCHE IV



I. — Chlorhydrate d'Homatropine, se rapporte à des raies de faible intensité sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

II. — Chlorydrate d'Homatropine, se rapporte à des raies d'intensité forte sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

III. — Chlorhydrate d'Homatropine, se rapporte à des raies d'intensité forte sol. aq. $\frac{N}{100}$.

PLANCHE V

Longueurs d'onde

2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200 3250

Epaisseurs

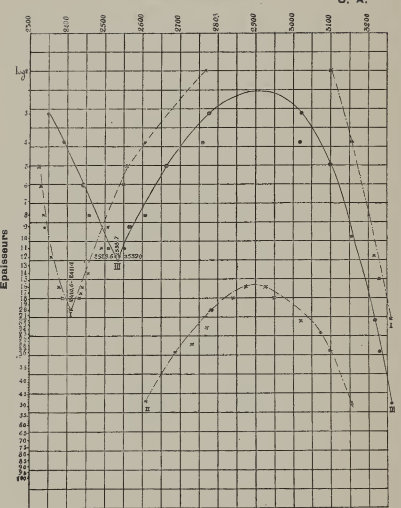
I. — Benzoate d'éthyle, sol. alcool. $\frac{N}{1000}$. x

II. — Cocaïne Hcl, sol. aq. $\frac{N}{1000}$. •

III. — Stovaïne, sol. aq. $\frac{N}{1000}$. o

IV. — Mélange cocaïne. HCl. + Novocaïne, sol. aq. x

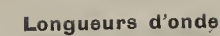
PLANCHE VI



I. — Novocaïne, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

II. — Novocaïne, sol. aq. $\frac{N}{10000}$.

III. — Mélange cocaïne. HCl-Novocaïne, sol. aq.



2100 2200 2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000

log e

Epaisseurs

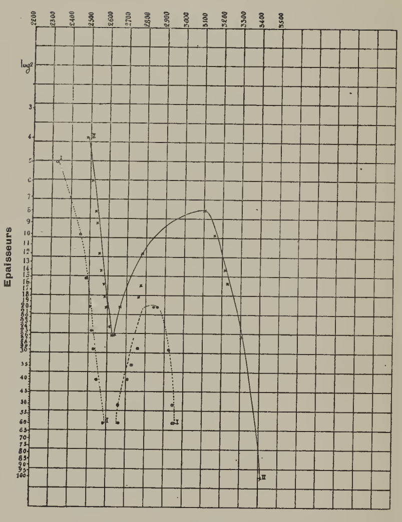
2338,1
2337,5
2840,7
2664,7
2506,0 I
2582,6 II
2944,5
2947,7
2949,3
2954,0
III

I. — Dionine. sol. aq. $\frac{N}{1000}$. x

II. — Morphine HCl. sol. aq. $\frac{N}{1000}$. •

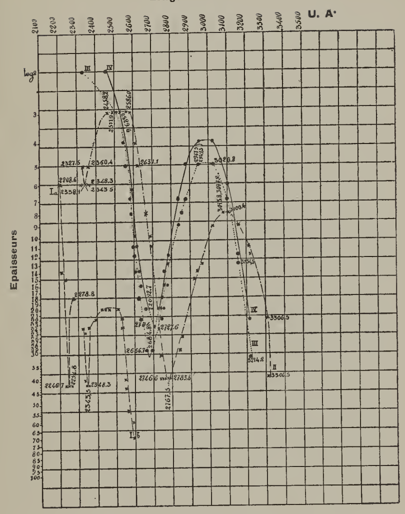
III. — Sédol. sol. aq.

PLANCHE VIII



I. — Morphine HCl. sol. aq. $\frac{N}{1000}$.
II. — Mélange Chl[te]-morphine + Narcotique HCl.

PLANCHE IX



I. — Esérine crist. pure sol. aq. $\frac{N}{10000}$: *a*) se rapporte à des raies d'intensité initiale faible.

b) se rapporte aux raies brillantes.

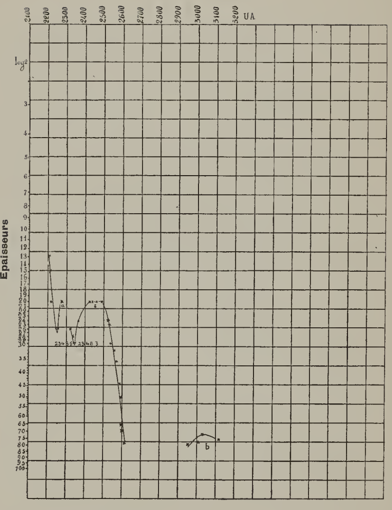
II. — Esérine crist. pure sol. alcool $\frac{N}{1000}$.

III. — Salicylate d'Esérine, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

IV. — Salicylate de génésérine, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

PLANCHE X

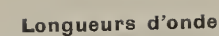
Longueurs d'onde



Sulfate d'Esérine. sol. aq. $\frac{N}{10000}$:

a) Se rapporte à des raies d'intensité initiale faible.
b) Se rapporte aux raies brillantes.

PLANCHE XI



I. — Salicylate d'ésérine sol. aq. $\frac{N}{10000}$.

II. — Salicylate de génésérine, sol. aq. $\frac{N}{10000}$.

PLANCHE XII

Longueurs d'onde

2250 2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200

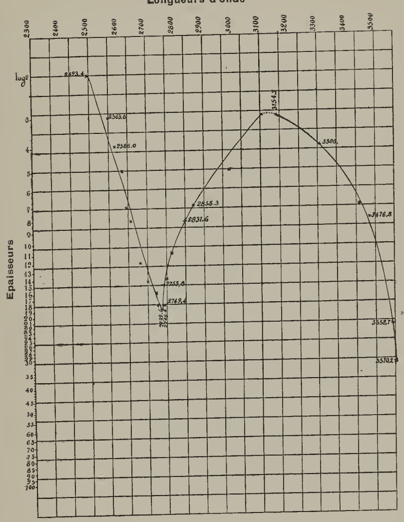
log 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 80, 90, 100



I. — Brucine pure, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

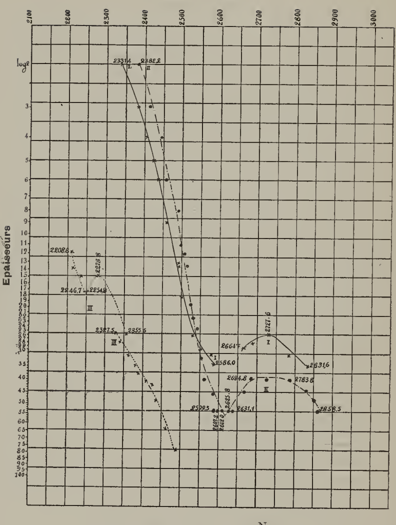
II. — Brucine pure, sol. alcoolique $\frac{N}{10000}$.

PLANCHE XIII



Ergotinine crist. pure Tanret-sol. alcool. $\frac{N}{1000}$.

PLANCHE XIV

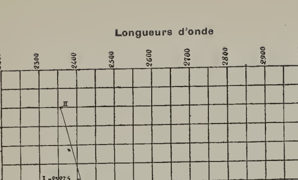


I. — Aconitine crist. pure sol. alcool. $\frac{N}{1000}$.

II. — Azotate d'aconitine, sol. aq. $\frac{N}{1000}$.

III. — Aconitine crist. pure, sol. aq. $\frac{N}{10000}$, environ.

PLANCHE XV



I. — Digitoxine crist. sol. alcool $\frac{N}{1000}$.

II. — Strophantine pure, sol. aq. $\frac{N}{500}$.

PLANCHE XVI